



TITLE:

SmB\_6のレビュー(VII. SmB\_6の物性,価数揺動状態の総合的研究,科研費研究会報告)

AUTHOR(S):

笠谷, 光男

---

CITATION:

笠谷, 光男. SmB\_6のレビュー(VII. SmB\_6の物性,価数揺動状態の総合的研究,科研費研究会報告). 物性研究 1982, 37(5): 102-111

ISSUE DATE:

1982-02-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/90458>

RIGHT:

# SmB<sub>6</sub> のレビュー

東北大学 理学部 笠谷 光男

## §1 序

SmB<sub>6</sub> の特徴は Sm の 5d<sub>eg</sub> 軌道からなる伝導帯内に 4f 状態が存在し、そこにフェルミレベルがある為に典型的な価数揺動状態を示すということである。価数揺動とは 1 つ 1 つの site にあるイオンの価数が時間的、空間的にぶらつきしている状態であり、SmB<sub>6</sub> に於ては Sm<sup>2+</sup> と Sm<sup>3+</sup> がほぼ 4:6 の割合で存在し、その割合は温度に殆んど依存しない。これは格子定数<sup>1)</sup> (図1), XPS<sup>2)</sup> (図2), X線吸収<sup>3)</sup>, メスバウアー効果<sup>4)</sup> (図3a) 等の実験から確かめられている。2価と3価の間のぶらつきまの時間は 図2, 3aの結果より 10<sup>8</sup> ~ 10<sup>-18</sup> sec の間と考えられている。

希土類ヘキサボライド (RB<sub>6</sub>) に於ては、希土類金属が +3 価の場合は伝導電子を希土類原子当り 1 個もつ金属になる。典型的な例は LaB<sub>6</sub> である。希土類金属が +2 価の場合は半金属又は絶縁体になる。典型的な例は YbB<sub>6</sub> である。SmB<sub>6</sub> では Sm<sup>3+</sup> が 60% の割合で存在するので Sm 原子当り 0.6 個の伝導電子を持ち金属になるはずであるが電気抵抗はむしろ低温で急激に増加する (図4)。ホール係数の符号は最低温度で正であり (図4)

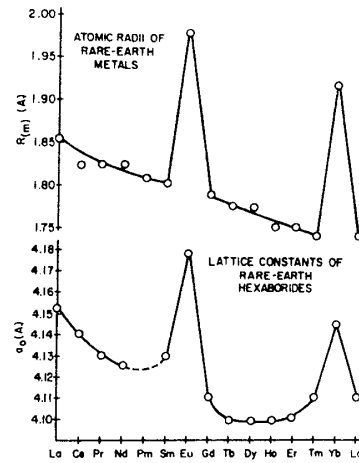


図1

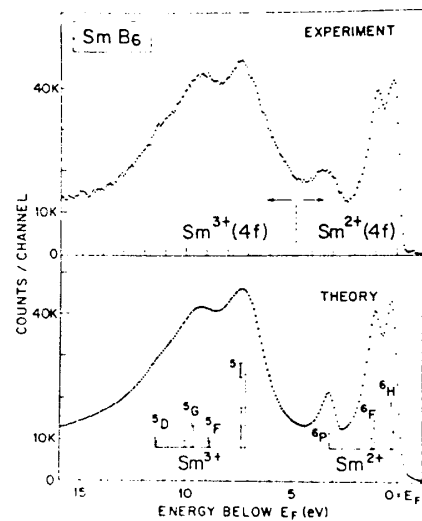


図2

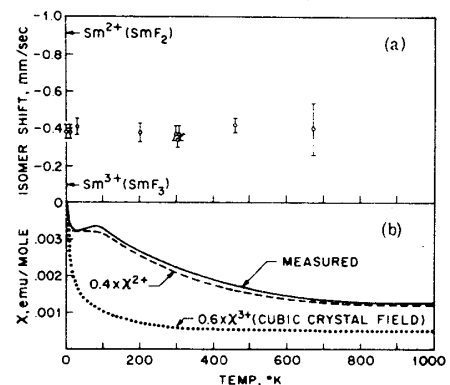


図3a, 3b

熱起電力も低温で正を示すという報告がある<sup>5)</sup>。一方  $Sm^{3+}$  は  $4f^5$  ( $^6H_{5/2}$ ) の Kramers イオンであり帯磁率が低温でフェリ型の発散を示すイオンであるが測定された帯磁率は大约 40% の  $Sm^{2+}$  ( $^7F_0$ ) イオンで説明され、 $Sm^{3+}$  のフェリ部分は消滅している (図3b)。

一般に希土類に於ける  $4f$  電子は、遷移金属での  $3d$  電子のように結晶場に直接さらされていられるわけではなく、 $ss, sp$  の内側にあるため、かなり良く atomic な状態を保っている。この為、 $SmB_6$  のようなフェルミレベル上の  $4f$  状態があり、 $4f$  電子が動くとすると、この atomic な状態を保ちながら動くので  $4f$  band 中は非常に狭いものになる。普通の金属では振動と12扱えるような電子間相互作用、電子-フォノン相互作用及び磁気的相互作用などが、この  $4f$  band 中より強く成る。つまり、一体の band 的な取り扱いが出来なくなり本質的に多体効果が重要な状態になる。

吾々は以上のような特異な性質をもつ  $SmB_6$  に注目し数年前から実験を進めているわけであるが、フェルミエネルギー ( $E_f$ ) 近傍の状態をより詳細に調べることを目的とし、具体的には次の2つの方法を進めてきた。

- 1)  $SmB_6$  自身の purification
- 2)  $E_f$  の意図的な移行

1) に関しては  $SmB_6$  の単結晶を種々の方法で作製を試み、各試料について伝導を測定し Intrinsic な性質と Extrinsic な性質の差別に重点を置き 2) に関しては具体的に  $Sm_{1-x}La_xB_6$  及び  $Sm_{1-y}Yb_yB_6$  系の固溶体で実験を行、だが他の目的もあり  $x, y$  は 0~1 の範囲で行、た。この場合  $4f$  電子の数 ( $Sm$ ) も変化することはいうまでもない。

尚本稿の表題は  $SmB_6$  の概観であるが以下の内容は筆者が現在までに

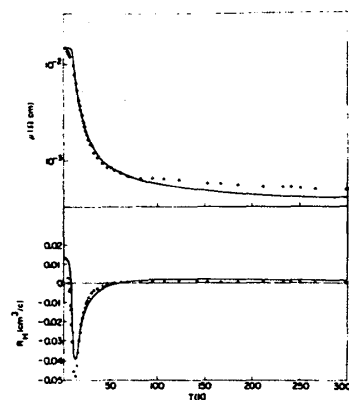


図4

直接あるいは間接的に関係した実験データの紹介になり、他の重要な実験結果は文献にゆづることと前も、述べた。

## 3.2. $\text{SmB}_6$ の状態密度の概念図

$\text{SmB}_6$  の単結晶を3種類の手法, floating zone (F.Z), Al-flux (A.F), plasma jet (P.J) で作製し各々の試料で電気抵抗 ( $\rho$ ), ホール係数 ( $R_H$ ) の測定を行い, 試料依存性のチェックを行った。各手法で幾つかの試料を作製したが, その中で低温での抵抗値の一番高い試料の結果を図5.6.7を示す。3つの試料共  $\rho$  の温度変化が低温でゆるやかであり,  $\sim 3^\circ\text{K}$  以上で活性化型の温度変化へと遷移する。特に注目すべき事は,  $\rho$  の温度変化のゆるやかな低温領域では  $\rho$  の値及び  $R_H$  の符号は試料依存性があるが, 活性化型の温度依存性を示す領域では  $\rho, R_H$  共ほぼ同じ活性化エネルギー ( $\Delta E$ ) をもって減少し, ホール係数の符号が負であることである。このことは  $\text{SmB}_6$  の本質はエネルギーギャップを持つ半導体であることを強く示唆している。低温での  $\rho, R_H$  が強い試料依存性を示すことより低温の  $\rho, R_H$  の振舞は extrinsic な性質であることが判る。尚,  $R_H$  の試料依存性は Allen 等によっても報告がなされている<sup>6)</sup>。熱起電力の温度依存性を F.Z, P.J で作製した試料について測定した結果を図8に示す<sup>7)</sup>。低温での熱起電力の符号はホール係数と同様, 試料依存性があり, ホール係数の符号とよく対応している。ホール係数, 熱起電力と同様,  $T_F$  近傍の状態に關して有力な情報と

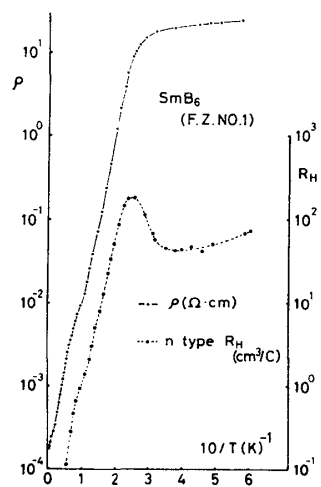


図 5

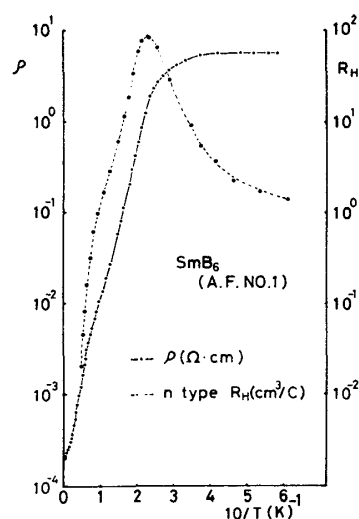


図 6

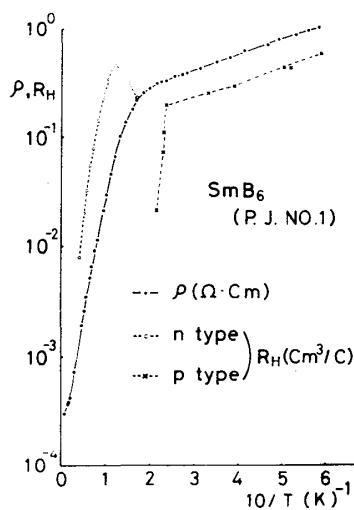


図 7

与える比熱の実験結果をFig. 9で  
 作製した試料について図9に  
 示す<sup>8)</sup>。測定した比熱から格  
 子振動による比熱 ( $\text{LaB}_6$  及び  $\text{EuB}_6$   
 からの見積り) を差し引いた比熱が  
 実線Bで示されている。実線Bは  
 $\sim 40\text{ K}$  にピークをもつ Schottky 型の  
 比熱となる。実線Bを  $120\text{ K}$  まで  
 延長して求めたエントロピーは

$14.5\text{ J/K}\cdot\text{mole}$  となる。これは  $\text{Sm}^{3+}$  の磁気的エ  
 ントロピーと  $\text{Sm}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  間の mixing エントロピー  
 の和  $C_3 \ln(2J+1) - C_2 \ln C_2 - C_3 \ln C_3$  [但し:  $C_3$ ,  $C_2$  は各々,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{2+}$  の割合で  $0.6, 0.4$  であ  
 り,  $J = \frac{5}{2}$  である] と良く一致する。一方  $E_f$   
 での状態密度と空接に關係する  $\gamma$  値は  $6.8\text{ mJ/mole}\cdot\text{K}^2$   
 と高く  $\text{LaB}_6$  の  $\gamma$  値 ( $\sim 3\text{ mJ/mole}\cdot\text{K}^2$ ) の2倍程度で

ある。Nickerson 等は以前  $\text{SmB}_6$  の  $\gamma$  値として  $50 \sim 100\text{ mJ/mole}\cdot\text{K}^2$  という値  
 を報告しているが<sup>5)</sup>, 試料の purification が いかほど大切を示す一つの良  
 い例である。  $\text{SmB}_6$  の  $\gamma$  値が 非常に小さいことより,  $E_f$  近傍には f 電子に  
 よる大きな状態密度は存在しなく, むしろエネルギーギャップにおいて2つの sub-  
 band に分かれていることを比熱の実験は示唆している。この実験結果と前述  
 した伝導の実験結果より図10の如き状態密度の

概念図が描かれる。図9の実線Bの解析で,  
 多体問題を一体問題にすり換える為に右状態  
 数をパラメーターとみなし, 飽和エントロピーが  
 合う様に求めた D 及び  $\Delta$  は各々  $200\text{ K}$ ,  $160\text{ K}$  で  
 $\Delta$  は温度変化する。

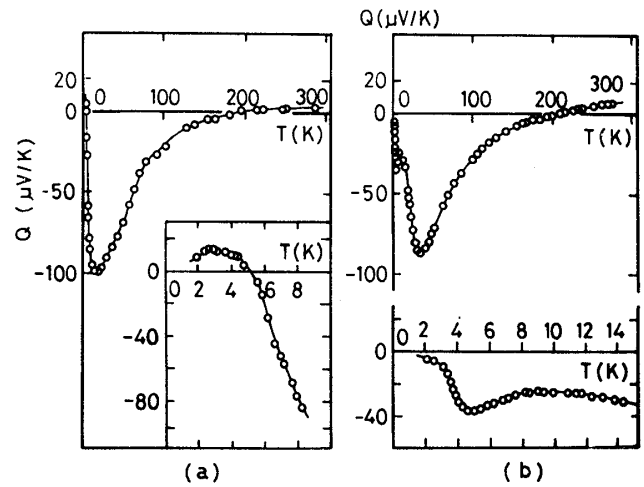


図8. a: plasma jet による試料  
 b: Floating zone による試料

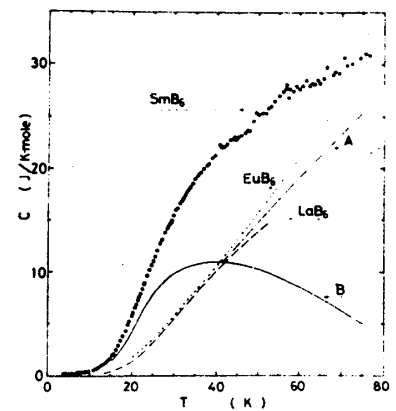


図9

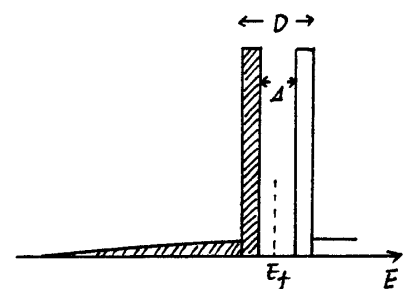


図10

### §3 フェルミエネルギーの移行とSmの価数

前章の図10に於てSmB<sub>6</sub>の本来の性質を変えることなくF<sub>F</sub>を移行するには、圧力下あるいは少量のLa<sup>3+</sup>やYb<sup>2+</sup>を添加すれば充分であり、実験家の本能的欲望からSm<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>B<sub>6</sub>, Sm<sub>1-y</sub>Yb<sub>y</sub>B<sub>6</sub> (0 ≤ x, y ≤ 1) の試料作製を行い伝導及び磁性の測定を行、た。先ず全体の概略を見てみる。図11は格子定数のx, y依存性である。特徴的なことはYbB<sub>6</sub>に少量のSmを添加すると格子定数が急激に減少し、SmB<sub>6</sub>にLaを少量添加すると格子定数が急激に増加することである。図11からSmの価数を見積ることが出来る<sup>9)</sup>。図12はその結果であり、●はSm<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>B<sub>6</sub>系、○はSm<sub>1-y</sub>Yb<sub>y</sub>B<sub>6</sub>系を示す。SmB<sub>6</sub>にLaを添加するとSmの価数は+2.6価から減少しSmB<sub>6</sub>にYbを添加するとSmの価数は+2.6価から増加する。殆んどYbB<sub>6</sub>寄りの領域(y ~ 1)ではSmは完全に+3価に付いているが、LaB<sub>6</sub>寄りの領域(x ~ 1)ではSmは完全に+2.6価に付たりきれず、わずかのSm<sup>3+</sup> (x=1に延長した場合Sm<sup>2+</sup> 90%, Sm<sup>3+</sup> 10%)が共存する。図13, 14はL<sub>II</sub>吸収の実験からSmの価数変化を調べたものである。Sm<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>B<sub>6</sub>系ではSm<sup>2+</sup>の吸収がxの増加と共に増加しSm<sub>1-y</sub>Yb<sub>y</sub>B<sub>6</sub>系では逆にSm<sup>2+</sup>の吸収がyの増加と共に減少しSm<sup>3+</sup>の吸収が増加することが良く判る<sup>10)</sup>。このことは格子定数から求めたSmの価数変化と良い対応をしている。尚SmB<sub>6</sub>のL<sub>II</sub>吸収の実験はpaderno等によっても行なわれており吾々の実験結果とよく一致している<sup>3)</sup>。

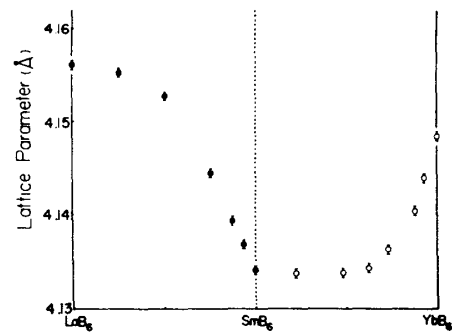


図 11

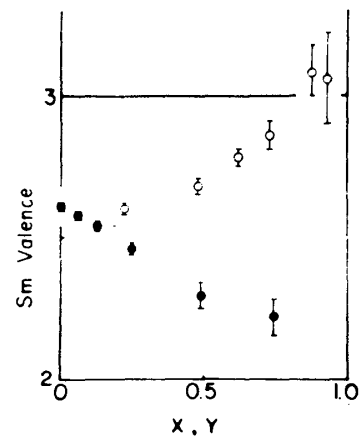


図 12

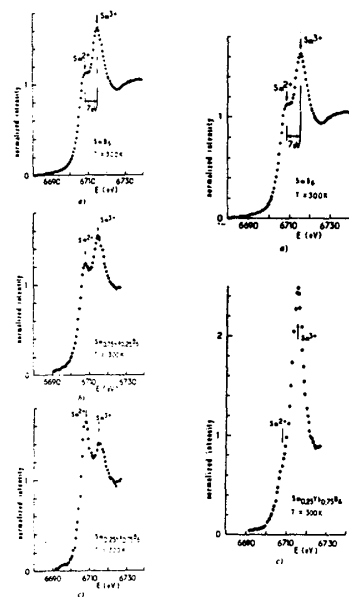


図 13

図 14

上から  $x=0$ ,  
 $x=0.25$ ,  
 $x=0.75$

上から  $y=0$ ,  
 $y=0.75$

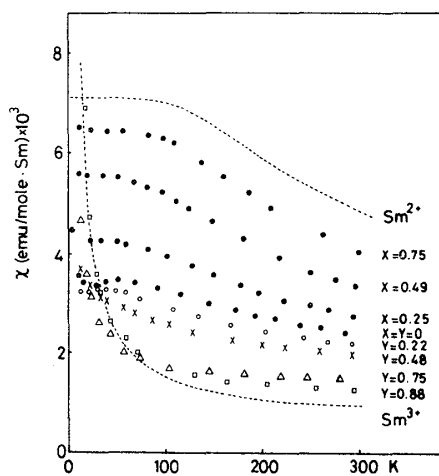


図 15

このことは前述した格子定数、 $L_{III}$ 吸収から得られた  $Sm$  の価数の変化と良く対応している。特に注目すべきことは、 $Sm_{1-x}La_xB_6$  系に於ては低温での帯磁率の発散が殆んど観測されないことである。即ち合金を作ることにより、 $Sm^{2+}$  と  $Sm^{3+}$  の割合は変化しても  $Sm^{2+}$  と価数揺動を起す為には  $Sm^{3+}$  のモリ部分は依然消滅してあり、又自由イオンとしての  $Sm^{3+}$  (即ち  $Sm^{2+}$  と価数揺動を起さない  $Sm^{3+}$ ) は殆んどないと考えてよい。 $Sm_{1-y}Yb_yB_6$  系での帯磁率は  $y$  の増加と共に  $Sm^{3+}$  の帯磁率(真線で示した自由イオンとしての計算値)に近づいて行く。このことも格子定数、 $L_{III}$ 吸収から得られた  $Sm$  の価数の変化と良く対応している。格子定数の結果では  $y=0.88$  は  $Sm^{3+}$  のみである。帯磁率に於てもこの  $y$  の領域では  $Sm^{3+}$  (自由イオン) で良く記述出来る。 $y$  の中間領域では、 $Sm^{2+}$  と価数揺動を起さない自由な  $Sm^{3+}$  の存在の有無及び割合、更にはモリ部分の発生機構等、今後に残された興味ある問題が多い。

次にこの系の帯磁率の結果を図15に示す。<sup>9)</sup> 縦軸は  $Sm$  当りの帯磁率に換算してあることに注意していただきたい。

図15。  $x$  の増加と共に  $Sm$  の帯磁率は  $Sm^{2+}$  の帯磁率(真線で示した計算値)に近づいて行く。こ

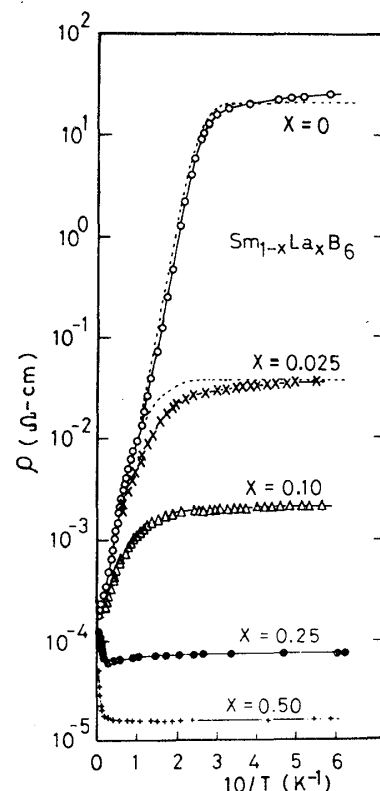


図16

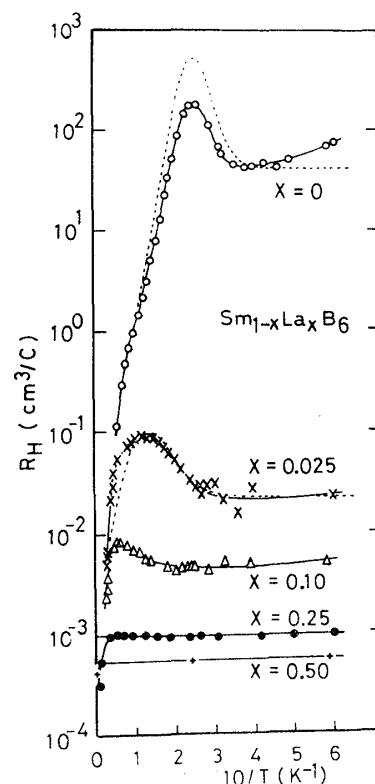


図 17

次に  $Sm_{1-x}La_xB_6$  系での  $\rho$  及  $R_H$  の温度変化を図16, 17に示す。図17に示されている測定用の  $R_H$  は符号は全て  $n$  type である。  $x \leq 0.1$  の試料では 70 K 以上で  $R_H$  の符号は  $p$  type に転移するが本稿では低温領域に話を限定し高温領域の議論は他の機会にゆづる<sup>11)</sup>。

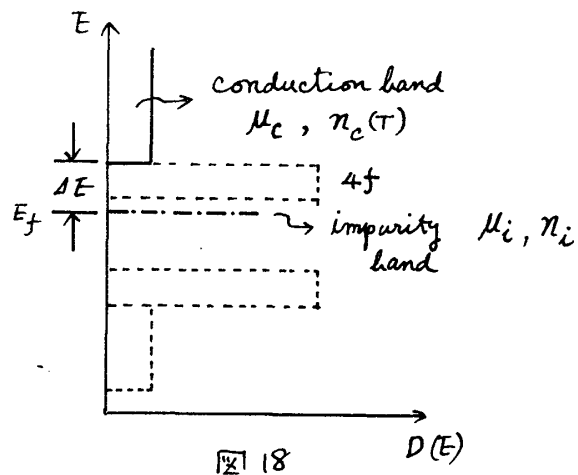


図18

図16, 17 で特徴的なことは、 $x$  の増加と共に、抵抗の温度変化のゆるやかな低温部分の抵抗値が減少し、 $\rho$  が活性化型に変化する温度も高温側にシフトすることである。一方  $R_H$  は  $x \leq 0.1$  の範囲では  $\rho$  を示す温度があり、 $x$  の増加と共にその温度は高温側にシフトする。これらの事実より伝導にあるキャリアーは、低温部分で支配的なキャリアーと活性化型の温度領域で支配的なキャリアーの二種類が存在することを示している<sup>12)</sup>。§2で述べた事実を基にした band (図18) で計算を行うと、易動度が温度変化しないという仮定のもとで、表1の如き各値が得られ、図16, 17 の実線を示す如く、 $\rho, R_H$  の温度依存性も定性的にはよく再現出来る。表1で注目

表1

|                                | $Sm_{1-x}La_xB_6$    |           |          |
|--------------------------------|----------------------|-----------|----------|
|                                | $x=0$                | $x=0.025$ | $x=0.10$ |
| $\Delta E$ (K)                 | 45                   | 25        |          |
| $\mu_c$ (cm <sup>2</sup> /V.s) | 100                  | 10        |          |
| $\mu_i$ (cm <sup>2</sup> /V.s) | 2.0                  | 0.6       |          |
| $n_i/N$                        | $6.1 \times 10^{-6}$ | 0.019     | 0.077    |

すべきことは  $n_i/N$  の値である。  $La$  の添加により、 $\rho$  impurity band 内にあるキャリアー数は  $La$  の量に略等しい。このことは  $La^{3+}$  が  $SmB_6$  内で donor 的役割を果たしていることを示し Impurity band 導入の正しい帰結に当たっている。

$La$  10% 添加の試料で依然、活性化型の温度領域が観測される。これは図18に於て impurity band の上にすぐ

$\mu_c$  conduction band の易動度

$\mu_i$  impurity band の "

$n_i/N$  希土型金属  $1-x$  分の impurity band 内のキャリアー数

conduction band があることはよく、伝導に殆んど電子 (Fermi level) が存在することと理解される。



$\text{Sm}_{1-y}\text{Yb}_y\text{B}_6$  系の  $\rho$  及び  $R_H$  の実験結果を図19, 20に示す。 $y=0$  の試料は図7の試料であり, 他の試料は全てF.Z.で作製されている。先ずYbを添加した場合低温で p type となることを予想したが, 実験結果は正にその通りである。 $y=0$  の試料の p type は  $\text{Sm}$  の defect に起因する<sup>13)</sup>。 $y$  の値が0から0.25へ増加すると p type から n type へと  $R_H$  の符号が転移する温度は高温側へシフトする。抵抗の温度変化と比較して見た方が考察するとやはり2種類の

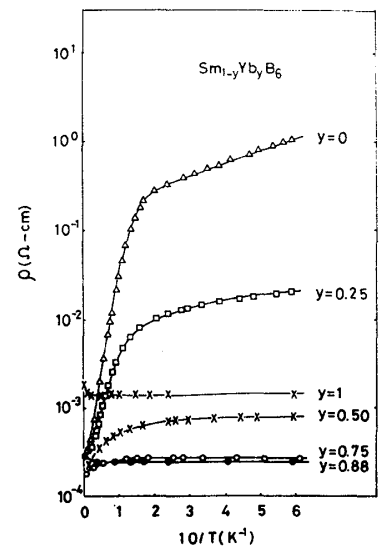


図19

キャリアーの存在が必要である。 $y \geq 0.5$  では全温度領域で n type になる。図21は図17, 20 の  $R_H$  の逆数から求めた1.7Kのキャリアー数である。 $\bullet$  は n type,  $\circ$  は p type を表す。 $\text{Sm}_{1-y}\text{Yb}_y\text{B}_6$  系では1.7Kに於て  $y$  に対して p type から n type への符号反転があるが  $y \sim 0.5$  では実際のキャリアー数より大きな値となる ( $y=0.5$  で  $1.3/\text{atom}$ )。

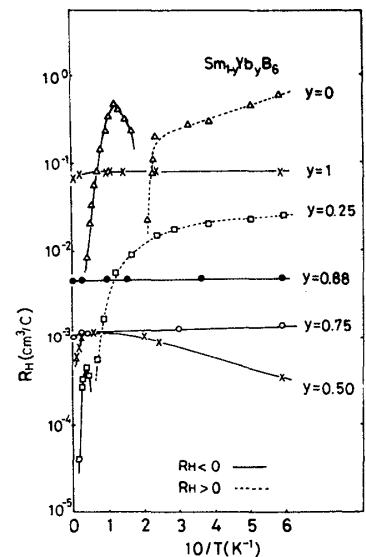


図20

図21の実線は図12から得られた  $\text{Sm}$  の価数 ( $V$ ) を考慮に入れて求めた conduction band 内のキャリアー数である。即ち  $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$  系に対しては

$$n_d = [(1-x)(V-2) + x], \quad \text{Sm}_{1-y}\text{Yb}_y\text{B}_6 \text{ 系に対しては}$$

$$n_d = (1-y)(V-2) \text{ をプロットした。 } x=y \sim 0 \text{ 近傍}$$

で実験値と実線が大きくズレるのは正にエネルギーギャップが表れているからである。 $x \sim 0.25$  で

エネルギーギャップが殆んど消失していることがこの

図からも判る。 $\text{Sm}_{1-y}\text{Yb}_y\text{B}_6$  系で Yb の添加に対して

得られる impurity band 内のキャリアー数が異常に小さいのは現在のところ, 理解出

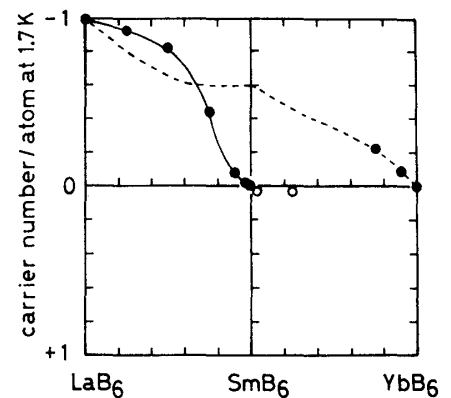


図21

来ない。compensationの可能性も今後検討しなければならぬ。

以上、大雑把に合金系のデータを紹介し随時問題点も指摘してきた。これらのデータから  $\text{SmB}_6$  及び合金系の  $E_f$  近傍の状態に関していかなる情報が得られるかを個等書に整理すると以下の如くなる。

- 1) 多体効果を含む  $4f$ -band から派生する donor level を simple band モデルで取扱、2 も かなり良く実験データを説明出来る (特に La を添加した場合)
- 2) La を 10% 添加してもエネルギーギャップ ( $\Delta E$ ) が存在することより、いわゆる conduction band は  $4f$  を隔てた上に存在する
- 3)  $E_f$  の広い範囲のニフトに対して 2 も 価数揺動が存在することより、 $4f$  level は広い範囲で  $E_f$  に pinned されている。尚  $x \sim 1$  の極限では  $\text{Sm}$  の  $4f^6$  状態は  $\text{LaB}_6$  の  $E_f$  直下に位置し、殆んど  $+2$  価の状態が存在する。 $y \sim 1$  の極限では  $\text{Sm}$  の  $4f^6$  状態が  $\text{YbB}_6$  の空の conduction band 内に位置しキャリアを放出して  $+3$  価になる。

#### § 4. 加わりに

$\text{SmB}_6$  に於る価数揺動の最も重要な問題点の 1 つは図 10 に於る  $\Delta$  の起源である。これに関して特に理論面で興味を呼ぶ所であり Mott の hybridization gap<sup>14)</sup>, Kasuya の Wigner lattice の形成等がある。この問題に関しては実験的に確証が得られる段階で言及することにする。価数揺動に於て  $\text{Sm}^{3+}$  の  $4f$ -band 部分の消失も重要な問題であり、常磁率に broad peak をもつ ( $\text{SmB}_6$  では  $\sim 40\text{K}$ ) ことより  $\text{Pd}$  と同様に  $\text{Sm}^{3+}$  の band に理解しようとする立場もある。今後に残された実験として  $\Delta$  の  $E_f$  依存性、即ち合金系の比熱測定、更には  $\Delta$  と  $\Delta E$  のより詳細な関連性の追及等、なすべき事も多い。最初にお断り (たように筆者の興味に合わせて本稿を書いたので、井手荒の所が多々あり、お許しいただきたい。最近発表された Lawrence et al. の価数揺動に関する Review には最新のデータ及び理論が掲載されているので参考にしたいだけ幸いである。<sup>15)</sup>

## References

- 1) B. Post, Boron, Metallo-Boron Compounds, Boranes, edited by R.M. Adams (Interscience, New York, 1964).
- 2) J.N. Chazalviel, M. Campagna, G.K. Wertheim and P.H. Schmidt, Phys. Rev. B14(1976)4586.
- 3) E.E. Vainshtein, S.M. Blokhin and Yu.B. Paderno, Sov. Phys. Solid State 6(1965)2318.
- 4) R.L. Cohen, M. Eibschitz and K.W. West, J. Appl. Phys. 41(1970)898.
- 5) J.C. Nickerson, R.M. White, K.N. Lee, R. Bachmann, T.H. Geballe and G.W. Hull, Jr, Phys. Rev. B3(1971)2030.  
Yu.B. Paderno, V.I. Novikov and E.S. Garf, Powder Metallurgy(USSR) 83(1969)70.
- 6) J.W. Allen, B. Batlogg and P. Wachter, Phys. Rev. B20(1979)4807.
- 7) M. Kasaya, H. Kimura, Y. Isikawa, T. Fujita and T. Kasuya, Valence Fluctuations in Solids, edited by L.M. Falicov, W. Hanke and M.B. Maple (North-Holland, Amsterdam, 1981).
- 8) T. Kasuya, K. Takegahara, K. Fujita, T. Tanaka and E. Bannai, J. Physique Collq. 40 C5(1979)308.
- 9) M. Kasaya, J.M. Tarascon and J. Etourneau, Solid State Commun. 33(1980)1005.
- 10) J.M. Tarascon, Y. Isikawa, B. Chevalier, J. Etourneau, P. Hagenmuller and M. Kasaya, J. Physique 41(1980)1135.
- 11) T. Kasuya, K. Takegahara, Y. Aoki, K. Hanzawa, M. Kasaya, S. Kunii, T. Fujita, N. Sato, H. Kimura, T. Komatsubara, T. Furuno and J. Rossat-Mignod, Valence Fluctuations in Solids, edited by L.M. Falicov, W. Hanke and M.B. Maple (North-Holland, Amsterdam, 1981).
- 12) H. Fritzsche, J. Phys. Chem. Solids 6(1958)69.
- 13) T. Kasuya, K. Kojima and M. Kasaya, Valence Instabilities and Related Narrow Band Phenomena, edited R.D. Parks(Plenum, New York, 1977).
- 14) N.F. Mott, Phil. Mag. 30(1974)403.  
R.M. Martin and J.W. Allen, J. Appl. Phys. 50(1979)7651.
- 15) J.M. Lawrence, P.S. Riseborough and R.D. Parks, Reports on Progress in Physics 44(1981)1.